

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



<p>(51) Internationale Patentklassifikation 7 : A01N 47/24 // (A01N 47/24, 59:20)</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/30450 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 2. Juni 2000 (02.06.00)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/08512 (22) Internationales Anmeldedatum: 6. November 1999 (06.11.99) (30) Prioritätsdaten: 198 53 503.1 19. November 1998 (19.11.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHELBERGER, Klaus [AT/DE]; Traminerweg 2, D-67161 Gönheim (DE). SCHERER, Maria [DE/DE]; Hermann-Jürgens-Strasse 30, D-76829 Landau (DE). SAUR, Reinhold [DE/DE]; Königsberger Strasse 9, D-67459 Böhl-Iggelheim (DE). SAUTER, Hubert [DE/DE]; Korbangel 21, D-68305 Mannheim (DE). MÜLLER, Bernd [DE/DE]; Jean-Ganss-Strasse 21, D-67227 Frankenthal (DE). BIRNER, Erich [DE/DE]; Hauptstrasse 78, D-67317 Altleiningen (DE). LEYENDECKER, Joachim [DE/DE]; Stahlbuehring 79, D-68326 Ladenburg (DE). AMMER-MANN, Eberhard [DE/DE]; Von-Gagem-Strasse 2, D-64646 Heppenheim (DE). LORENZ, Gisela [DE/DE]; Erlenweg 13, D-67434 Neustadt (DE). STRATHMANN,</p>		<p>Siegfried [DE/DE]; Donnersbergstrasse 9, D-67117 Limburgerhof (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE). (81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</p>
<p>(54) Title: FUNGICIDAL MIXTURES (54) Bezeichnung: FUNGIZIDE MISCHUNGEN</p> <div data-bbox="602 1199 1122 1339" data-label="Chemical-Block"> <p style="text-align: right;">(Ia)</p> </div> <p>(57) Abstract A fungicidal mixture containing a) a carbamate of formula (Ia), wherein X means CH and N, N is 0, 1 or 2 and R is halogen, C₁-C₄-alkyl and C₁-C₄ halogen alkane, whereby the radicals R can be different when n = 2, and b) a fungicidal active substance (II) containing copper in a synergistically effective amount.</p> <p>(57) Zusammenfassung Fungizide Mischung, enthaltend a) ein Carbamat der Formel (Ia), in der X für CH und N, n für 0, 1 oder 2 steht und R Halogen, C₁-C₄-Alkyl und C₁-C₄-Halogenalkyl bedeutet, wobei die Reste R verschieden sein können, wenn n für 2 steht, sowie b) einen Kupfer-haltigen fungiziden Wirkstoff (II) in einer synergistisch wirksamen Menge.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Fungizide Mischungen

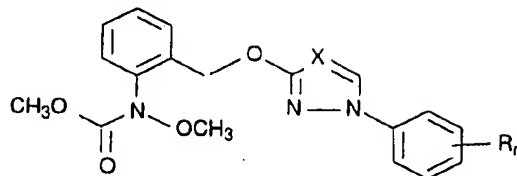
Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft eine fungizide Mischung, welche

a.1) ein Carbamat der Formel I.a,

10



I.a

15

in der X für CH und N bedeutet, n für 0, 1 oder 2 steht und R Halogen, C₁-C₄-Alkyl und C₁-C₄-Halogenalkyl bedeutet, wobei die Reste R verschieden sein können, wenn n für 2 steht,

20 sowie

b) einen Kupfer-haltigen fungiziden Wirkstoff (II)

in einer synergistisch wirksamen Menge enthält.

25

Außerdem betrifft die Erfindung Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen mit Mischungen der Verbindungen I und II und die Verwendung der Verbindung I und der Verbindungen II zur Herstellung derartiger Mischungen.

30

Die Verbindungen der Formel I, ihre Herstellung und ihre Wirkung gegen Schadpilze ist aus der Literatur bekannt (WO-A 96/01,256; WO-A 96/01,258).

35 Ebenfalls bekannt ist die Verwendung von Kupfer-haltigen Verbindungen zur Bekämpfung von Schadpilzen.

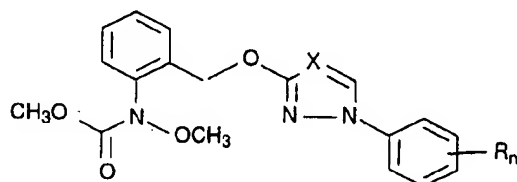
Im Hinblick auf eine Senkung der Aufwandmengen und eine Verbesserung des Wirkungsspektrums der bekannten Verbindungen I und II
40 lagen der vorliegenden Erfindung Mischungen als Aufgabe zugrunde, die bei verringerter Gesamtmenge an ausgebrachten Wirkstoffen eine verbesserte Wirkung gegen Schadpilzen aufweisen (synergistische Mischungen).

45 Demgemäß wurde die eingangs definierte Mischung gefunden. Es wurde außerdem gefunden, daß sich bei gleichzeitiger, und zwar gemeinsamer oder getrennter Anwendung der Verbindung I und der

Verbindung II oder bei Anwendung der Verbindung I und der Verbindungen II nacheinander Schadpilze besser bekämpfen lassen, als mit den Einzelverbindungen allein.

- 5 Die Formel I.a repräsentiert insbesondere Carbamate, in denen die Kombination der Substituenten einer Zeile der folgenden Tabelle entspricht:

10



I.a

Nr.	X	R _n
15 I.1	N	2-F
I.2	N	3-F
I.3	N	4-F
I.4	N	2-Cl
20 I.5	N	3-Cl
I.6	N	4-Cl
I.7	N	2-Br
I.8	N	3-Br
I.9	N	4-Br
I.10	N	2-CH ₃
25 I.11	N	3-CH ₃
I.12	N	4-CH ₃
I.13	N	2-CH ₂ CH ₃
I.14	N	3-CH ₂ CH ₃
I.15	N	4-CH ₂ CH ₃
30 I.16	N	2-CH(CH ₃) ₂
I.17	N	3-CH(CH ₃) ₂
I.18	N	4-CH(CH ₃) ₂
I.19	N	2-CF ₃
I.20	N	3-CF ₃
35 I.21	N	4-CF ₃
I.22	N	2,4-F ₂
I.23	N	2,4-Cl ₂
I.24	N	3,4-Cl ₂
I.25	N	2-Cl, 4-CH ₃
40 I.26	N	3-Cl, 4-CH ₃
I.27	CH	2-F
I.28	CH	3-F
I.29	CH	4-F
I.30	CH	2-Cl
45 I.31	CH	3-Cl
I.32	CH	4-Cl
I.33	CH	2-Br

3

	Nr.	X	R _n
	I.34	CH	3-Br
	I.35	CH	4-Br
5	I.36	CH	2-CH ₃
	I.37	CH	3-CH ₃
	I.38	CH	4-CH ₃
	I.39	CH	2-CH ₂ CH ₃
	I.40	CH	3-CH ₂ CH ₃
	I.41	CH	4-CH ₂ CH ₃
10	I.42	CH	2-CH(CH ₃) ₂
	I.43	CH	3-CH(CH ₃) ₂
	I.44	CH	4-CH(CH ₃) ₂
	I.45	CH	2-CF ₃
	I.46	CH	3-CF ₃
15	I.47	CH	4-CF ₃
	I.48	CH	2,4-F ₂
	I.49	CH	2,4-Cl ₂
	I.50	CH	3,4-Cl ₂
	I.51	CH	2-Cl, 4-CH ₃
20	I.52	CH	3-Cl, 4-CH ₃

Besonders bevorzugt werden die Verbindungen I.12, I.23, I.32 und I.38.

- 25 Die Verbindungen I sind wegen des basischen Charakters der in ihnen enthaltenden Stickstoffatome in der Lage, mit anorganischen oder organischen Säuren oder mit Metallionen Salze oder Addukte zu bilden.
- 30 Beispiele für anorganische Säuren sind Halogenwasserstoffsäuren wie Fluorwasserstoff, Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff und Jodwasserstoff, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Salpetersäure.
- 35 Als organische Säuren kommen beispielsweise Ameisensäure, Kohlensäure und Alkansäuren wie Essigsäure, Trifluoressigsäure, Trichloressigsäure und Propionsäure sowie Glycolsäure, Thiocyan-säure, Milchsäure, Bernsteinsäure, Zitronensäure, Benzoesäure, Zimtsäure, Oxalsäure, Alkylsulfonsäuren (Sulfonsäuren mit geradkettigen oder verzweigten Alkylresten mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen), Arylsulfonsäuren oder -disulfonsäuren (aromatische Reste wie Phenyl und Naphthyl welche eine oder zwei Sulfonsäuregruppen tragen), Alkylphosphonsäuren (Phosphonsäuren mit geradkettigen oder verzweigten Alkylresten mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen), Arylphosphonsäuren oder -diphosphonsäuren (aromatische
- 40 Reste wie Phenyl und Naphthyl welche eine oder zwei Phosphorsäurereste tragen), wobei die Alkyl- bzw. Arylreste weitere Substituenten tragen können, z.B. p-Toluolsulfonsäure, Salizyl-

säure, p-Aminosalizylsäure, 2-Phenoxybenzoesäure, 2-Acetoxybenzoesäure etc.

Als Metallionen kommen insbesondere die Ionen der Elemente der
5 ersten bis achten Nebengruppe, vor allem Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink und daneben der zweiten Hauptgruppe, vor allem Calcium und Magnesium, der dritten und vierten Hauptgruppe, insbesondere Aluminium, Zinn und Blei in Betracht. Die Metalle können dabei gegebenenfalls in verschiedenen ihnen
10 zukommenden Wertigkeiten vorliegen.

Als Kupfer-haltige fungizide Wirkstoffe (II) eignen sich im allgemeinen die bekannten handelsüblichen Fungizide. Insbesondere
geeignet sind Kupfer-haltige Fungizide aus der Gruppe Kupferhydroxid, Kupferoxid, Kupferoxychlorid-sulfat, Kupfersulfat,
15 Oxine-Kupfer, Kupfer-bis-(3-phenylsalicylat), Kupfer-dihydrazinium-disulfat, Dikupferchlorid-trihydroxid und Trikupfer-dichlorid-dimethyldithiocarbamat.

20 Bevorzugt setzt man bei der Bereitstellung der Mischungen die reinen Wirkstoffe I und II ein, denen man weitere Wirkstoffe gegen Schadpilze oder gegen andere Schädlinge wie Insekten, Spinn-tiere oder Nematoden oder auch herbizide oder wachstumsregulierende Wirkstoffe oder Düngemittel beimischen kann.

25 Die Mischungen aus den Verbindungen I und II bzw. die Verbindungen I und II gleichzeitig, gemeinsam oder getrennt angewandt, zeichnen sich durch eine hervorragende Wirkung gegen ein breites Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen, insbesondere aus der
30 Klasse der Ascomyceten, Basidiomyceten, Phycomyceten und Deuteromyceten aus. Sie sind z.T. systemisch wirksam und können daher auch als Blatt- und Bodenfungizide eingesetzt werden.

Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung einer Vielzahl
35 von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen wie Baumwolle, Gemüse-pflanzen (z.B. Gurken, Bohnen, Tomaten, Kartoffeln und Kürbis-gewächse), Gerste, Gras, Hafer, Bananen, Kaffee, Mais, Obst-pflanzen, Reis, Roggen, Soja, Wein, Weizen, Zierpflanzen, Zuckerrohr sowie an einer Vielzahl von Samen.

40 Insbesondere eignen sie sich zur Bekämpfung der folgenden pflanzenpathogenen Pilze: Erysiphe graminis (echter Mehltau) an Getreide, Erysiphe cichoracearum und Sphaerotheca fuliginea an Kürbisgewächsen, Podosphaera leucotricha an Äpfeln, Uncinula
45 necator an Reben, Puccinia-Arten an Getreide, Rhizoctonia-Arten an Baumwolle, Reis und Rasen, Ustilago-Arten an Getreide und Zuckerrohr, Venturia inaequalis (Schorf) an Äpfeln, Helminthos-

5

porium-Arten an Getreide, Septoria nodorum an Weizen, Botrytis cinera (Grauschimmel) an Erdbeeren, Gemüse, Zierpflanzen und Reben, Cercospora arachidicola an Erdnüssen, Pseudocercospora herpotrichoides an Weizen und Gerste, Pyricularia oryzae an Reiss, Phytophthora infestans an Kartoffeln und Tomaten, Plasmopara viticola an Reben, Pseudoperonospora-Arten in Hopfen und Gurken, Alternaria-Arten an Gemüse und Obst, Mycosphaerella-Arten in Bananen sowie Fusarium- und Verticillium-Arten.

- 10 Sie sind außerdem im Materialschutz (z.B. Holzschutz) anwendbar, beispielsweise gegen Paecilomyces variotii.

Die Verbindungen I und II können gleichzeitig, und zwar gemeinsam oder getrennt, oder nacheinander aufgebracht werden, wobei
15 die Reihenfolge bei getrennter Applikation im allgemeinen keine Auswirkung auf den Bekämpfungserfolg hat.

Die Verbindungen I und II werden üblicherweise in einem Gewichtsverhältnis von 1:1 bis 1:1000, vorzugsweise 1:1 bis
20 1:100, insbesondere 1:3 bis 1:10 angewendet.

Die Aufwandmengen der erfindungsgemäßen Mischungen liegen, vor allem bei landwirtschaftlichen Kulturflächen, je nach Art des gewünschten Effekts bei 0,01 bis 5 kg/ha, vorzugsweise 0,05 bis
25 3,5 kg/ha, insbesondere 0,1 bis 2,0 kg/ha.

Die Aufwandmengen liegen dabei für die Verbindungen I bei 0,01 bis 2,5 kg/ha, vorzugsweise 0,05 bis 2,5 kg/ha, insbesondere 0,1 bis 1,0 kg/ha.

30

Die Aufwandmengen für die Verbindungen II liegen entsprechend bei 0,1 bis 10 kg/ha, vorzugsweise 0,5 bis 5 kg/ha, insbesondere 0,5 bis 2,0 kg/ha.

- 35 Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Aufwandmengen an Mischung von 0,001 bis 250 g/kg Saatgut, vorzugsweise 0,01 bis 100 g/kg, insbesondere 0,01 bis 50 g/kg verwendet.

Sofern für Pflanzen pathogene Schadpilze zu bekämpfen sind, erfolgt die getrennte oder gemeinsame Applikation der Verbindungen I und II oder der Mischungen aus den Verbindungen I und II durch Besprühen oder Bestäuben der Samen, der Pflanzen oder der Böden vor oder nach der Aussaat der Pflanzen oder vor oder nach dem Auflaufen der Pflanzen.

45

Die erfindungsgemäßen fungiziden synergistischen Mischungen bzw. die Verbindungen I und II können beispielsweise in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulver und Suspensionen oder in Form von hochprozentigen wäßrigen, öligen oder sonstigen Suspensionen, Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln oder Granulaten aufbereitet und durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsform ist abhängig vom Verwendungszweck; sie soll in jedem Fall eine möglichst feine und gleichmäßige Verteilung der erfindungsgemäßen Mischung gewährleisten.

Die Formulierungen werden in an sich bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Zugabe von Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen. Den Formulierungen werden üblicherweise inerte Zusatzstoffe wie Emulgiermittel oder Dispergiermittel beigemischt.

Als oberflächenaktive Stoffe kommen die Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von aromatischen Sulfonsäuren, z.B. Lignin-, Phenol-, Naphthalin- und Dibutyl-naphthalinsulfonsäure, sowie von Fettsäuren, Alkyl- und Alkylarylsulfonaten, Alkyl-, Laurylether- und Fettalkoholsulfaten, sowie Salze sulfatierter Hexa-, Hepta- und Octadecanole oder Fettalkoholglycolethern, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und seinen Derivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenoylether, ethoxyliertes Isooctyl-, Octyl- oder Nonylphenol, Alkylphenol- oder Tributylphenylpolyglycolether, Alkylarylpolyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkohol-ethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether oder Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglycoletheracetat, Sorbitester, Lignin-Sulfitablaugen oder Methylcellulose in Betracht.

Pulver Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der Verbindungen I oder II oder der Mischung aus den Verbindungen I und II mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

Granulate (z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- oder Homogengranulate) werden üblicherweise durch Bindung des Wirkstoffs oder der Wirkstoffe an einen festen Trägerstoff hergestellt.

Als Füllstoffe bzw. feste Trägerstoffe dienen beispielsweise Mineralerden wie Silicagel, Kieselsäuren, Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid,

gemahlene Kunststoffe, sowie Düngemittel wie Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver oder andere feste Trägerstoffe.

5

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen 0,1 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 90 Gew.-% einer der Verbindungen I oder II bzw. der Mischung aus den Verbindungen I und II. Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90% bis 100%, vorzugsweise

10 95% bis 100% (nach NMR- oder HPLC-Spektrum) eingesetzt.

Die Anwendung der Verbindungen I oder II, der Mischungen oder der entsprechenden Formulierungen erfolgt so, daß man die Schadpilze, deren Lebensraum oder die von ihnen freizuhaltenden

15 Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume mit einer fungizid wirksamen Menge der Mischung, bzw. der Verbindungen I und II bei getrennter Ausbringung, behandelt.

Die Anwendung kann vor oder nach dem Befall durch die Schadpilze
20 erfolgen.

Anwendungsbeispiel

Die synergistische Wirkung der erfindungsgemäßen Mischungen ließ
25 sich durch die folgenden Versuche zeigen:

Die Wirkstoffe wurden getrennt oder gemeinsam als 10%ige Emulsion in einem Gemisch aus 63 Gew.-% Cyclohexanon und 27 Gew.-% Emulgator aufbereitet und entsprechend der gewünschten Kon-
30 zentration mit Wasser verdünnt.

Wirkung gegen *Phytophthora infestans* (Krautfäule)

Blätter von Topfpflanzen der Sorte "Große Fleischtomate" wurden
35 mit einer wäßrigen Suspension, die aus einer Stammlösung aus 10 % Wirkstoff, 63 % Cyclohexanon und 27 % Emulgiermittel angesetzt wurde, bis zur Tropfnässe besprüht. Am folgenden Tag wurden die Blätter mit einer wäßrigen Zoosporenaufschwemmung von *Phytophthora infestans* infiziert. Anschließend wurden die Pflanz-
40 en in einer wasserdampfgesättigten Kammer bei Temperaturen zwischen 16 und 18°C aufgestellt. Nach 6 Tagen hatte sich die Krautfäule auf den unbehandelten, jedoch infizierten Kontrollpflanzen so stark entwickelt, daß der Befall visuell in % ermittelt werden konnte.

45

8

Die Auswertung erfolgte durch Feststellung der befallenen Blattflächen in Prozent. Diese Prozent-Werte wurden in Wirkungsgrade umgerechnet. Der Wirkungsgrad (W) wurde nach der Formel von Abbot wie folgt bestimmt:

5

$$W = (1 - \alpha/\beta) \cdot 100$$

- 10 α entspricht dem Pilzbefall der behandelten Pflanzen in % und
 β entspricht dem Pilzbefall der unbehandelten (Kontroll-) Pflanzen in %

Bei einem Wirkungsgrad von 0 entspricht der Befall der behandelten Pflanzen demjenigen der unbehandelten Kontrollpflanzen; bei
 15 einem Wirkungsgrad von 100 wiesen die behandelten Pflanzen keinen Befall auf.

Die zu erwartenden Wirkungsgrade der Wirkstoffmischungen wurden nach der Colby Formel [R.S. Colby, Weeds 15, 20-22 (1967)] ermittelt und mit den beobachteten Wirkungsgraden verglichen.
 20

$$\text{Colby Formel: } E = x + y - x \cdot y / 100$$

- 25 E zu erwartender Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz der Mischung aus den Wirkstoffen A und B in den Konzentrationen a und b
 x der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs A in der Konzentration a
 y der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs B in der Konzentration b
 30

Die Ergebnisse sind den nachfolgenden Tabellen 2 und 3 zu entnehmen.

35 Tabelle 2

Bsp.	Wirkstoff	Wirkstoffkonzentration in der Spritzbrühe in ppm	Wirkungsgrad in % der unbehandelten Kontrolle
40	1V Kontrolle (unbehandelt)	(100 % Befall)	0
		2	80
	2V Verbindung I.32	1	30
		0,5	30
45		0,25	0

Bsp.	Wirkstoff	Wirkstoffkonzentration in der Spritzbrühe in ppm	Wirkungsgrad in % der unbehandelten Kontrolle
5 3V	II.1 = Cuproxat dreibasisches Kupfersulfat	100	10
		50	0
		25	0
		12,5	0

10 Tabelle 3

Bsp.	erfindungsgemäße Mischungen	beobachteter Wirkungsgrad	berechneter Wirkungsgrad*)
15 4	1 ppm I.32 +	95	37
	100 ppm II.1 (Mischung 1 : 100)		
20 5	0,5 ppm I.32 +	80	30
	50 ppm II.1 (Mischung 1 : 100)		
25 6	0,25 ppm I.32 +	50	0
	25 ppm II.1 (Mischung 1 : 100)		
30 7	2 ppm I.32 +	97	82
	100 ppm II.1 (Mischung 1 : 50)		
35 8	1 ppm I.32 +	95	30
	50 ppm II.1 (Mischung 1 : 50)		
40 9	0,5 ppm I.32 +	93	30
	25 ppm II.1 (Mischung 1 : 50)		
45 10	2 ppm I.32 +	100	80
	50 ppm II.1 (Mischung 1 : 25)		
11	1 ppm I.32 +	97	30
	25 ppm II.1 (Mischung 1 : 25)		
12	0,5 ppm I.32 +	97	30
	12,5 ppm II.1 (Mischung 1 : 25)		

*) berechnet nach der Colby-Formel

10

Aus den Ergebnissen des Versuches geht hervor, daß der beobachtete Wirkungsgrad in allen Mischungsverhältnissen höher ist, als nach der Colby-Formel vorausberechnete Wirkungsgrad.

5 Anwendungsbeispiel 2 - Wirksamkeit gegen *Phytophthora infestans* an Tomaten

- Blätter von Topfpflanzen der Sorte "Große Fleischtomate St. Pierre" wurden mit einer wäßrigen Suspension, die aus einer
- 10 Stammlösung aus 10 % Wirkstoff, 63 % Cyclohexanon und 27 % Emulgiermittel angesetzt wurde, bis zur Tropfnässe besprüht. Am folgenden Tag wurden die Blätter mit einer kalten wäßrigen Zoosporenaufschwemmung von *Phytophthora infestans* mit einer Dichte von 0.25×10^6 Sporen/ml infiziert. Anschließend wurden die
- 15 Pflanzen in einer wasserdampfgesättigten Kammer bei Temperaturen zwischen 18 und 20°C aufgestellt. Nach 6 Tagen hatte sich die Krautfäule auf den unbehandelten, jedoch infizierten Kontrollpflanzen so stark entwickelt, daß der Befall visuell in % ermittelt werden konnte.

20

Die visuell ermittelten Werte für den Prozentanteil befallener Blattflächen wurden in Wirkungsgrade als % der unbehandelten Kontrolle umgerechnet. Wirkungsgrad 0 ist gleicher Befall wie in der unbehandelten Kontrolle, Wirkungsgrad 100 ist 0 % Befall.

- 25 Die zu erwartenden Wirkungsgrade für Wirkstoffkombinationen wurden nach der Colby-Formel (Colby, S. R. (Calculating synergistic and antagonistic responses of herbicide Combinations", Weeds, 15, S. 20 - 22, 1967) ermittelt und mit den beobachteten Wirkungsgraden verglichen.

30

Als Komponente II wurde dreibasisches Kupfersulfat $3\text{Cu}(\text{OH})_2 \times \text{CuSO}_4$ (unter dem Handelsnamen Cuproxat kommerziell erhältlich) eingesetzt.

- 35 Die Ergebnisse der Versuche sind den nachstehenden Tabellen 4 und 5 zu entnehmen:

40

45

Tabelle 4:

	Bsp.	Wirkstoff	Konz. in ppm	Wirkungsgrad in % der unbeh. Kon- trolle
5	13V	ohne	(87 % Befall)	0
10	14V	Verbindung I.23	2	8
			1	0
			0,5	0
			0,25	8
			0,125	0
15	15V	Verbindung I.38	2	0
			1	0
			0,5	8
20	16V	Verbindung II	200	8
			100	8
			50	8
			25	8
			12,5	0

Tabelle 5:

Bsp.	erfindungsgemäße Mi- schung (Konz. in ppm)	beobachteter Wirkungsgrad	berechneter Wirkungsgrad*
25	17 2 ppm I.23 + 200 ppm II	54	15
	18 1 ppm I.23 + 100 ppm II	42	8
30	19 0,125 ppm I.23 + 12,5 ppm II	31	0
	20 2 ppm I.23 + 100 ppm II	31	15
35	21 2 ppm I.38 + 200 ppm II	77	8
	22 1 ppm I.38 + 100 ppm II	42	8
40	23 2 ppm I.38 + 100 ppm II	77	8
	24 1 ppm I.38 + 50 ppm II	31	8
	25 2 ppm I.38 + 50 ppm II	65	8

12

Bsp.	erfindungsgemäße Mischung (Konz. in ppm)	beobachteter Wirkungsgrad	berechneter Wirkungsgrad*
26	1 ppm I.38 + 25 ppm II	54	8
27	0,5 ppm I.38 + 12,5 ppm II	29	8

* berechnet nach der Colby-Formel

- 10 Aus den Ergebnissen der Versuche geht hervor, daß der beobachtete Wirkungsgrad in allen Mischungsverhältnissen höher ist als der nach der Colby-Formel vorausberechnete Wirkungsgrad.

15

20

25

30

35

40

45

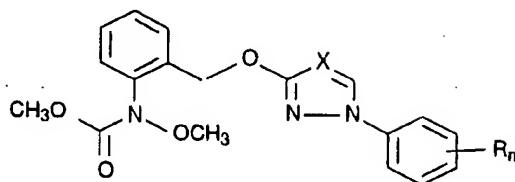
Patentansprüche

1. Fungizide Mischung, enthaltend

5

a.1) ein Carbamat der Formel I.a,

10



I.a

15

in der X für CH und N bedeutet, n für 0, 1 oder 2 steht und R Halogen, C₁-C₄-Alkyl und C₁-C₄-Halogenalkyl bedeutet, wobei die Reste R verschieden sein können, wenn n für 2 steht,

und

20

b) einen Kupfer-haltigen fungiziden Wirkstoff (II)

in einer synergistisch wirksamen Menge.

25

2. Fungizide Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Carbamat der Formel I.a enthält.

30

3. Fungizide Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis der Verbindung I, ihres Salzes oder Adduktes, zu der Verbindung II 1:1 bis 1:1000 beträgt.

35

4. Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Schadpilze, deren Lebensraum oder die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume mit der Verbindung der Formel I, einem ihrer Salze oder Addukte gemäß Anspruch 1 und der Verbindung der Formel II gemäß Anspruch 1 behandelt.

40

5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Verbindung I, eines ihrer Salze oder Addukte gemäß Anspruch 1 und die Verbindung II gemäß Anspruch 1 gleichzeitig, und zwar gemeinsam oder getrennt, oder nacheinander ausbringt.

45

6. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Verbindung I, eines ihrer Salze oder Addukte gemäß Anspruch 1 in einer Menge von 0,01 bis 2,5 kg/ha aufwendet.

14

7. Verfahren nach den Ansprüchen 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Verbindung II gemäß Anspruch 1 in einer Menge von 0,1 bis 10 kg/ha aufwendet.
- 5 8. Verwendung der Verbindung I, eines ihrer Salze oder Addukte gemäß Anspruch 1 zur Herstellung einer fungizid wirksamen synergistischen Mischung gemäß Anspruch 1.
9. Verwendung der Verbindung II gemäß Anspruch 1 zur Herstellung
10 einer fungizid wirksamen synergistischen Mischung gemäß Anspruch 1.
10. Mittel nach Anspruch 1, das in zwei Teilen konditioniert ist, wobei der eine Teil eine Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 in einem festen oder flüssigen Träger enthält und
15 der andere Teil eine Verbindung der Formel II gemäß Anspruch 1 in einem festen oder flüssigen Träger enthält.

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat. Application No.
PCT/EP 99/08512

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A01N47/24 //(A01N47/24,59:20)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 98 41094 A (BASF AG ;BAYER HERBERT (DE); LORENZ GISELA (DE); WAGNER OLIVER (DE) 24 September 1998 (1998-09-24) page 1, line 9 -page 2, line 21 page 3, line 12 -page 4, line 31 page 4, line 43 -page 9, line 7	1-10
Y	WO 97 15189 A (BASF AG ;HAMPEL MANFRED (DE); SCHELBERGER KLAUS (DE); LORENZ GISEL) 1 May 1997 (1997-05-01) page 1, line 6 -page 2, line 18	1-10
Y	WO 96 03047 A (BASF AG ;KOEHLER HARALD (DE); AMMERMAN EBERHARD (DE); LORENZ GISEL) 8 February 1996 (1996-02-08) page 2, line 26 -page 5, line 8 page 5, line 30 -page 10, line 23 -/-	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 March 2000

Date of mailing of the international search report

24/03/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Lamers, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat. Application No
PCT/EP 99/08512

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 741 970 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 13 November 1996 (1996-11-13) page 2, line 20 - line 41 page 2, line 54 -page 4, line 40 page 5, line 42 - line 44 -----	1-10
P,X	WO 98 53693 A (LEYENDECKER JOACHIM ;SCHELBERGER KLAUS (DE); BASF AG (DE); LORENZ) 3 December 1998 (1998-12-03) the whole document -----	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internati Application No

PCT/EP 99/08512

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9841094	A	24-09-1998	DE 19710760 A AU 6724098 A	17-09-1998 12-10-1998
WO 9715189	A	01-05-1997	AU 7291496 A	15-05-1997
WO 9603047	A	08-02-1996	AT 172360 T AU 688540 B AU 2983495 A BR 9508424 A CA 2195577 A DE 59504001 D EP 0772398 A ES 2124003 T HU 77236 A,B JP 10506101 T NZ 289867 A	15-11-1998 12-03-1998 22-02-1996 18-11-1997 08-02-1996 26-11-1998 14-05-1997 16-01-1999 02-03-1998 16-06-1998 28-07-1998
EP 0741970	A	13-11-1996	JP 7157403 A JP 7187917 A JP 7285811 A JP 7285812 A JP 7304607 A JP 7304606 A JP 7316004 A JP 7324008 A JP 8026920 A JP 8026912 A AU 1120495 A WO 9515083 A	20-06-1995 25-07-1995 31-10-1995 31-10-1995 21-11-1995 21-11-1995 05-12-1995 12-12-1995 30-01-1996 30-01-1996 19-06-1995 08-06-1995
WO 9853693	A	03-12-1998	AU 7913298 A	30-12-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internati als Aktenzeichen

PCT/EP 99/08512

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 A01N47/24 //(A01N47/24,59:20)

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 98 41094 A (BASF AG ;BAYER HERBERT (DE); LORENZ GISELA (DE); WAGNER OLIVER (DE) 24. September 1998 (1998-09-24) Seite 1, Zeile 9 -Seite 2, Zeile 21 Seite 3, Zeile 12 -Seite 4, Zeile 31 Seite 4, Zeile 43 -Seite 9, Zeile 7 ---	1-10
Y	WO 97 15189 A (BASF AG ;HAMPEL MANFRED (DE); SCHELBERGER KLAUS (DE); LORENZ GISEL) 1. Mai 1997 (1997-05-01) Seite 1, Zeile 6 -Seite 2, Zeile 18 ---	1-10
Y	WO 96 03047 A (BASF AG ;KOEHLE HARALD (DE); AMMERMAN EBERHARD (DE); LORENZ GISEL) 8. Februar 1996 (1996-02-08) Seite 2, Zeile 26 -Seite 5, Zeile 8 Seite 5, Zeile 30 -Seite 10, Zeile 23 --- -/--	1-10

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

16. März 2000

Absenddatum des Internationalen Recherchenberichts

24/03/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 051 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3018

Bevollmächtigter Bediensteter

Lamers, W

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat es Aktenzeichen

PCT/EP 99/08512

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 741 970 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 13. November 1996 (1996-11-13) Seite 2, Zeile 20 - Zeile 41 Seite 2, Zeile 54 -Seite 4, Zeile 40 Seite 5, Zeile 42 - Zeile 44 -----	1-10
P,X	WO 98 53693 A (LEYENDECKER JOACHIM ;SCHELBERGER KLAUS (DE); BASF AG (DE); LORENZ) 3. Dezember 1998 (1998-12-03) das ganze Dokument -----	1-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/08512

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9841094 A	24-09-1998	DE 19710760 A	17-09-1998
		AU 6724098 A	12-10-1998
WO 9715189 A	01-05-1997	AU 7291496 A	15-05-1997
WO 9603047 A	08-02-1996	AT 172360 T	15-11-1998
		AU 688540 B	12-03-1998
		AU 2983495 A	22-02-1996
		BR 9508424 A	18-11-1997
		CA 2195577 A	08-02-1996
		DE 59504001 D	26-11-1998
		EP 0772398 A	14-05-1997
		ES 2124003 T	16-01-1999
		HU 77236 A, B	02-03-1998
		JP 10506101 T	16-06-1998
		NZ 289867 A	28-07-1998
EP 0741970 A	13-11-1996	JP 7157403 A	20-06-1995
		JP 7187917 A	25-07-1995
		JP 7285811 A	31-10-1995
		JP 7285812 A	31-10-1995
		JP 7304607 A	21-11-1995
		JP 7304606 A	21-11-1995
		JP 7316004 A	05-12-1995
		JP 7324008 A	12-12-1995
		JP 8026920 A	30-01-1996
		JP 8026912 A	30-01-1996
		AU 1120495 A	19-06-1995
		WO 9515083 A	08-06-1995
WO 9853693 A	03-12-1998	AU 7913298 A	30-12-1998